

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 3/37, 3/22, C08F 251/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/32271 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. November 1995 (30.11.95)
---	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP95/01832**(22) Internationales Anmeldedatum: **15. Mai 1995 (15.05.95)**(30) Prioritätsdaten:
P 44 17 919.7 24. Mai 1994 (24.05.94) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): **HENKEL
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];
D-40191 Düsseldorf (DE).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NITSCH, Christian [DE/DE];
Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). BUCH-
MEIER, Willi [DE/DE]; Ostpreussenstrasse 49, D-40822
Mettmann (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherschei-
der Strasse 137, D-41468 Neuss (DE).**(81) Bestimmungsstaaten: **US, europäisches Patent (AT, BE, CH,
DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).****Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*(54) Title: **RINSING AGENT WITH BIODEGRADABLE POLYMERS**(54) Bezeichnung: **KLARSPÜLMITTEL MIT BIOLOGISCH ABBAUBAREN POLYMEREN****(57) Abstract**

The invention relates to dishwasher rinsing agents containing highly biodegradable polymers. The highly biodegradable polymers are terpolymers made from monomers of a monoethylenically unsaturated C₃-C₈ carboxylic acid, a 2-alkylallyl sulphonic acid or 2-arylallyl sulphonic acid and a carbohydrate.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Klarspülmittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, die biologisch gut abbaubare Polymere enthalten. Die biologisch gut abbaubaren Polymeren sind Terpolymere, die aus Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Klarspülmittel mit biologisch abbaubaren Polymeren"

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind.

Stand der Technik

Marktübliche Klarspülmittel stellen Gemische aus schwachschäumenden Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern, Lösungsvermittlern (z.B. Cumolsulfonat), organischen Säuren (z.B. Citronensäure) und Lösungsmitteln (z.B. Ethanol) dar. Die Aufgabe dieser Mittel besteht darin, die Grenzflächenspannung des Wassers so zu beeinflussen, daß es in einem möglichst dünnen, zusammenhängenden Film vom Spülgut ablaufen kann, so daß beim anschließenden Trocknungsvorgang keine Wassertropfen, Streifen oder Filme zurückbleiben. Ein Übersicht über die Zusammensetzung von Klarspülern und Methoden zur Leistungsüberprüfung findet sich von W. Schirmer et al. in Tens. Surf. Det. 28, 313 (1991).

Bei der Verwendung moderner phosphatfreier und niederalkalischer Reiniger für das maschinelle Geschirrspülen kann es ferner zur Bildung von Kalk- bzw. Silicatbelägen auf dem Spülgut und im Maschineninnenraum kommen kann, da das Calciumbindevermögen dieser Reiniger geringer ist als das der klassischen phosphathaltigen Produkte. Störende Kalk- bzw. Silicatbeläge treten insbesondere dann auf, wenn das Spülwasser der Geschirrspülmaschine nicht oder nicht ausreichend enthärtet wird und eine Wasserhärte von 4°d überschritten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klarspülmittel bereitzustellen, deren Verwendung fleckenloses Geschirr liefert; darüber hinaus

...

- 2 -

sollten die Klarspülmittel schaumarm sein, über eine hohe Phasenstabilität verfügen und biologisch gut abbaubar sein.

In der europäischen Offenlegungsschrift EP-A1-561 464 wird der Einsatz von Polyaminosäuren in Klarspülern beschrieben; die Polyaminosäuren sorgen dabei für ein gutes Ablaufverhalten des Spülwassers von den gespülten Oberflächen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind, in Klarspülmitteln.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Terpolymeren enthalten im einfachsten Falle zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie ein Kohlenhydrat als Monomere. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz ist ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzolderivaten ableitet, substituiert ist. Desweiteren ist der Einbau weiterer Monomer-Einheiten in das Copolymer nicht ausgeschlossen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)-acrylsäure bzw. (Meth)-acrylat mit besonderer Bevorzugung von Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat, wobei Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat teilweise auch durch einen durch Anlagerung von 1 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten an Methacrylsäure gebildeten Methacrylsäurepolyethylenglykolester ersetzt sein können, wobei dann das Gewichtsverhältnis zwischen Methacrylsäurepolyethylenglykolester und Methallylsulfonsäure bzw. -sulfonat 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt, und 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Durch den Einbau dieses Kohlenhydrats werden Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die

...

- 3 -

für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Insbesondere ist als Kohlenhydrat Saccharose bevorzugt. Die erfindungsgemäß eingesetzten Terpolymeren lassen sich nach jedem der bekannten und üblichen Verfahren herstellen.

Dabei werden insbesondere die monomeren Säuren mit dem Kohlenhydrat umgesetzt, woraufhin im Anschluß gegebenenfalls eine Neutralisation der Säuren zu vorzugsweise ihren Alkalisalzen, wie den Natrium- oder Kaliumsalzen, oder Ammoniumsalzen oder Alkanolaminsalzen, wie dem Monoethanolaminsalz oder dem Triethanolaminsalz, durchgeführt wird.

Analog zu den bekannten üblichen (co-)polymeren Polycarbonsäuren bzw. Polycarboxylaten wie den homo- oder copolymeren Acrylsäuren bzw. Acrylaten sind auch solche Terpolymere bevorzugt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugt ist dabei ein vollständig neutralisiertes Terpolymer, das also aus den Salzen der monomeren Säuren, insbesondere den Natrium- oder Kaliumsalzen der monomeren Säuren, und einem Kohlenhydrat besteht. Die Terpolymeren weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 2000 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie werden vorzugsweise in pulverförmiger, sprühgetrockneter Form eingesetzt. Insbesondere bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 21 381.9 beschrieben ist.

Die Terpolymeren sind dabei in Klarspülmitteln i.a. in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, enthalten.

Solche Terpolymeren enthaltene Klarspülmittel zeigen eine sehr geringe Schaumentwicklung, hohe Phasenstabilität und sorgen für fleckenloses, glänzendes Geschirr.

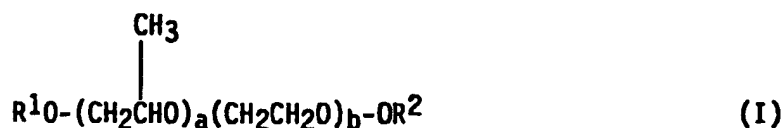
Erfindungsgemäße Klarspülmittel enthalten weiterhin organische Carbonsäuren.

...

- 4 -

Als organische Carbonsäuren kommen z.B. aliphatische Hydroxy-di- und Tri-carbonsäuren wie Äpfelsäure (Monohydroxybernsteinsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure); gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure; Gluconsäure (Hexan-Pentahydroxy-1-Carbonsäure), vorzugsweise jedoch wasserfreie Citronensäure in Betracht. Sie werden in Mengen von etwa 0,5 bis 50, vorzugsweise von etwa 1 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die tensidische Basis der erfindungsgemäßen Klarspülmittel wird gebildet aus einem nichtionischen Tensid, das in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, enthalten ist und das ausgewählt ist aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,



R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht,

...

- 5 -

in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht,

und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucoserest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Unter Mischethern der Formel I sind bekannte endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether zu verstehen, die man nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglykolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel (I), in der R¹ für einen technischen C_{12/14}-Kokosalkylrest, a für 0, b für 5 bis 10 und R² für eine Butylgruppe steht (Dehypon(R) LS-54 bzw. LS-104, Fa. Henkel KGaA). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Bei den Fettalkoholpolypropylen/polyethylenglycolethern der Formel II handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die man durch Anlagerung von zunächst Propylenoxid und dann Ethylenoxid bzw. ausschließlich Ethylenoxid an Fettalkohole erhält. Typische Beispiele sind Polyglykolether

...

- 6 -

der Formel (II), in der R^3 für einen Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder 1 und d für Zahlen von 2 bis 5 steht (Dehydol(R) LS-2, LS-4, LS-5, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG).

Vorzugsweise sind die Fettalkohole jedoch nur ethoxyliert, d.h. c ist gleich Null.

Alkylpolyglykoside (APG) stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkylpolyglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkylpolyglykoside sind somit Alkylpolyglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylpolyglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylpolyglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt.

Als weitere Tenside können die erfindungsgemäßen Mittel nichtionische Stoffe z. B. vom Typ der Fettsäure-N-alkylglucamide enthalten. Als weitere Zusatzstoffe kommen Lösungsvermittler, z.B. Cumolsulfonat, sowie Farb- und Duftstoffe in Frage, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel auf Lösungsvermittler verzichtet wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

...

- 7 -

Beispiele

Zum Einsatz kam ein Terpolymer, das gemäß der Offenbarung der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 21 381.9 aus 50 Gew.-% Acrylsäure, 33 Gew.-% Saccharose und 17 Gew.-% 2-Methallylsulfonsäure hergestellt und anschließend vollständig neutralisiert worden war.

Eingesetzte Tenside:

- A) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-5 EO-butylether
Dehypon(R) LS-54
- B) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-10 EO-butylether
Dehypon(R) LS-104
- C) C_{12/14}-Kokosfettalkohol-4 EO-Addukt
Dehydol(R) LS-4
- D) C_{8/10}-Alkyloligoglucosid, DP 1,6
Plantaren(R) APG 225

Alle Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG.

Es wurden Klarspülformulierungen der Zusammensetzungen 1 bis 9 hergestellt.

...

Anwendungstechnische Leistungsprüfung der Klarspülerformulierungen:I. Prüfung des Schaumverhaltens der Klarspülerformulierungen:

Die Schaumentwicklung des Klarspülers wurde mit Hilfe eines Umwälzdruck-Meßgeräts ermittelt. Der Klarspüler (3 ml) wurde hierbei im Klarspülgang bei 50°C von Hand dosiert.

Dabei bedeuten:

0 Punkte = keine Schaumentwicklung

1 Punkt = schwache Schaumentwicklung

2 Punkte = mittlere Schaumentwicklung (noch akzeptabel)

3 Punkte = starke Schaumentwicklung

II. Trocknung:

15 Minuten nach Beendigung des Spülprogramms wurde die Tür der Geschirrspülmaschine vollständig geöffnet. Nach 5 Minuten wurde die Trocknung durch Auszählen der Resttropfen auf den unten aufgeführten Geschirrtteilen bestimmt.

Bewertung:

0 Punkte = mehr als 5 Tropfen

1 Punkt = 5 Tropfen

2 Punkte = 4 Tropfen

3 Punkte = 3 Tropfen

4 Punkte = 2 Tropfen

5 Punkte = 1 Tropfen

6 Punkte = 0 Tropfen (optimale Trocknung)

III. Klarspüleffekt:

Nach Beurteilung der Trocknung wurden die Geschirrtteile außerhalb der Geschirrspülmaschine 30 Minuten zum Abkühlen abgestellt und dann unter Beleuchtung in einem schwarzen Kasten visuell abgemustert. Beurteilt wurden die auf dem Geschirr und Besteck verbliebenen eingetrockneten Resttropfen, Schlieren, Beläge, trüben Filme usw.

Bewertung:

0 Punkte = schlechter Klarspüleffekt

8 Punkte = optimaler Klarspüleffekt

Für die Leistungsprüfung III. wurden die Versuche in der Geschirrspülmaschine (Miele G 590) mit enthärtetem Wasser (1,6°dH) und mit nicht enthärtetem Wasser (13,8°dH) durchgeführt. Dazu wurde das 65°C Normalprogramm gewählt. Im Reinigungsgang wurden 30 g Somat^R Reiniger (Henkel) dosiert. Die Klarspülermenge - der jeweils in Tabelle 1 angegebenen Klarspülerzusammensetzung - betrug 3 ml und wurde von Hand bei 50°C im Klarspülgang dosiert. Die Salzbelastung des Wassers lag zwischen 600 und 700 mg/l. Pro Klarspülerrezeptur wurden 3 Spülgänge durchgeführt.

Zur Beurteilung der Trocknung sowie des Klarspüleffekts wurden folgende Geschirrtteile eingesetzt:

- Gläser "Neckar-Becher" (Fa. Schott-Zwiesel), 6 Stück
- Edelmessesser "Brasil" (Fa. WMF), 3 Stück
- weiße Porzellan-EBteller (Fa. Arzberg), 3 Stück
- rote Kunststoffteller "Valon-EBteller" (Fa. Haßmann), 3 Stück

Tabelle 1 (Angaben in Gew.-%)

	1	2	3	4	5	6
Dehypon LS 54	15,0	15,0	-	-	-	-
Dehydol LS 4	-	-	9,0	9,0	6,0	6,0
Dehypon LS 104L (85%ige wäßrige Lösung)	-	-	5,9 (5%AS)	5,9 (5% AS)	1,2 (1% AS)	1,2 (1% AS)
APG 225 (70%ige wäßrige Lösung)	-	-	-	-	11,4 (8% AS)	11,4 (8% AS)
Terpolymer (50%ige wäßrige Lösung)	8,0 (4,0% AS)	5,0 (2,5% AS)	8,0 (4% AS)	5,0 (2,5% AS)	8,0 (4,0% AS)	5,0 (2,5% AS)
Citronensäure wasserfrei	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Na-Cumolsulfonat (40%ige wäßrige Lösung)	14,0 (5,6% AS)	14,0 (5,6% AS)	12,0 (4,8% AS)	10,0 (4% AS)	2,0 (0,8% AS)	2,0 (0,8% AS)
Parfümö1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
entmineralisiertes Wasser	59,5	62,5	61,6	66,6	67,9	70,9
Schaumbewertung	0	0	0	0	0	0

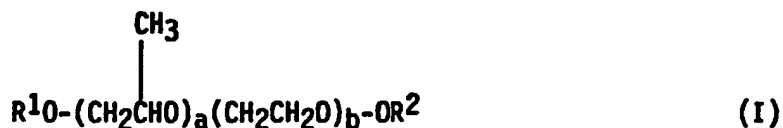
(AS: Aktivsubstanz)

Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Klarspüleffekts zeigen, daß Terpolymer-haltige Klarspülformulierungen je nach Art der eingesetzten Tenside und des verwendeten Spülgutes durchweg mindestens gleich gute bis deutlich bessere Klarspüleffekte am verwendeten Spülgut aufzuweisen als entsprechende Terpolymer-freie Formulierungen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Terpolymeren, die aus den Monomeren einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure, einer 2-Alkylallylsulfonsäure oder 2-Arylallylsulfonsäure und einem Kohlenhydrat aufgebaut sind, in Klarspülmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Terpolymeren zu 40 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-%, aus (Meth)acrylsäure, vorzugsweise Acrylsäure, zu 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%, aus Methallylsulfonsäure, wobei Methallylsulfonsäure teilweise auch durch einen durch Anlagerung von 1 bis 10 Ethylenoxid-einheiten an Methacrylsäure gebildeten Methacrylsäurepolyethylenglykolester ersetzt sein kann, wobei dann das Gewichtsverhältnis zwischen Methacrylsäurepolyethylenglykolester und Methallylsulfonsäure 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt, und zu 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, aus einem Kohlenhydrat, vorzugsweise Saccharose, bestehen.
3. Klarspülmittel enthaltend,
 - 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Terpolymer gemäß Anspruch 1 oder 2,
 - 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% organische Carbonsäuren, insbesondere Citronensäure und
 - 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids ausgewählt aus der Gruppe der Mischether der Formel I, der Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether der Formel II, der Alkylpolyglykoside der Formel III und deren Mischungen, wobei in den Mischethern der Formel I,

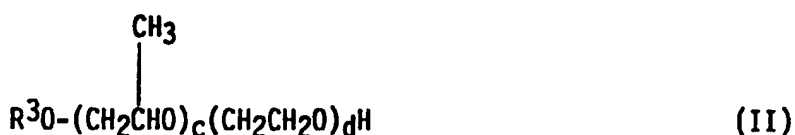


...

- 13 -

R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest, a für 0 oder Zahlen von 1 bis 2 und b für Zahlen von 5 bis 15 steht,

in den Fettalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglycolethern der Formel (II),



R³ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, c für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und d für Zahlen von 1 bis 5 steht,

und in den Alkylpolyglykosiden der Formel (III),



R⁴ für einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Glucose-rest, und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/01832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D3/37 C11D3/22 C08F251/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE-A-43 16 743 (HULS AG) 24 November 1994 see the whole document ---	1,3
P,X	WO-A-95 00624 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 5 January 1995 see page 2, paragraph 4 - page 10, paragraph 4; examples A-C ---	1,2
X	DE-C-42 21 381 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 10 February 1994 cited in the application see page 3, line 10 - page 4, line 34; examples 1-8 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1995

Date of mailing of the international search report

18.09.1995

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/01832

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 465 287 (RHONE-POULENC CHIMIE) 8 January 1992 see page 2, line 21 - page 4, line 9; example 8 ---	1,2
A	EP,A,0 441 197 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 August 1991 see page 2, line 31 - page 11, line 20 see page 22, line 55 - page 25, line 12 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/01832

Patent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)	Publication date
DE-A-4316743	24-11-94	NONE	
WO-A-9500624	05-01-95	DE-A- 4321429	05-01-95
DE-C-4221381	10-02-94	AU-B- 4501293	31-01-94
		CA-A- 2138769	20-01-94
		CN-A- 1087649	08-06-94
		CZ-A- 9403323	12-07-95
		WO-A- 9401476	20-01-94
		EP-A- 0648234	19-04-95
		FI-A- 946207	30-12-94
		PL-A- 307024	02-05-95
		SI-A- 9300359	31-03-94
EP-A-465287	08-01-92	FR-A- 2663948	03-01-92
		AT-T- 111152	15-09-94
		CA-A- 2045921	03-01-92
		DE-D- 69103833	13-10-94
		DE-T- 69103833	20-04-95
		JP-A- 4226599	17-08-92
		US-A- 5223171	29-06-93
EP-A-441197	14-08-91	DE-A- 4003172	08-08-91
		AU-B- 628712	17-09-92
		AU-A- 7017291	08-08-91
		JP-A- 4356513	10-12-92
		US-A- 5227446	13-07-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01832

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37 C11D3/22 C08F251/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE-A-43 16 743 (HÜLS AG) 24.November 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,3
P,X	WO-A-95 00624 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 5.Januar 1995 siehe Seite 2, Absatz 4 - Seite 10, Absatz 4; Beispiele A-C ---	1,2
X	DE-C-42 21 381 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH) 10.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 34; Beispiele 1-8 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. September 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18-09-1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doolan, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01832

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 465 287 (RHONE-POULENC CHIMIE) 8.Januar 1992 siehe Seite 2, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 9; Beispiel 8 ---	1,2
A	EP,A,0 441 197 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14.August 1991 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 11, Zeile 20 siehe Seite 22, Zeile 55 - Seite 25, Zeile 12 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01832

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4316743	24-11-94	KEINE	
WO-A-9500624	05-01-95	DE-A- 4321429	05-01-95
DE-C-4221381	10-02-94	AU-B- 4501293	31-01-94
		CA-A- 2138769	20-01-94
		CN-A- 1087649	08-06-94
		CZ-A- 9403323	12-07-95
		WO-A- 9401476	20-01-94
		EP-A- 0648234	19-04-95
		FI-A- 946207	30-12-94
		PL-A- 307024	02-05-95
		SI-A- 9300359	31-03-94
EP-A-465287	08-01-92	FR-A- 2663948	03-01-92
		AT-T- 111152	15-09-94
		CA-A- 2045921	03-01-92
		DE-D- 69103833	13-10-94
		DE-T- 69103833	20-04-95
		JP-A- 4226599	17-08-92
		US-A- 5223171	29-06-93
EP-A-441197	14-08-91	DE-A- 4003172	08-08-91
		AU-B- 628712	17-09-92
		AU-A- 7017291	08-08-91
		JP-A- 4356513	10-12-92
		US-A- 5227446	13-07-93